

Docket No.

20832
PATENT & TRADEMARK OFFICE
NOV 01 2001
O P E

5

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Gianni PANDOLFI et al.

GAU:

SERIAL NO: 09/851,131

EXAMINER:

FILED: May 9, 2001

FOR: PROCESS FOR THE SEPARATION OF 2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE FROM MIXTURES
CONTAINING IT

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY	APPLICATION NUMBER	MONTH/DAY/YEAR
Italy	MI2000A 001025	May 10, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon
Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013

**MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per Invenzione Industriale****N**MI2000-A-001025

*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accleso processo verbale di deposito*

Roma, il **29 MAG 2001****X IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE***Carlo**MAB*

RIAASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO, PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI2000R01025

REG. A

DATA DI DEPOSITO

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

10.03.2000

D. TITOLO

"PROCESSO PER LA SEPARAZIONE DI 2,6-DIMETILNAFTALENE DA MISCELE CHE LO CONTENGONO"

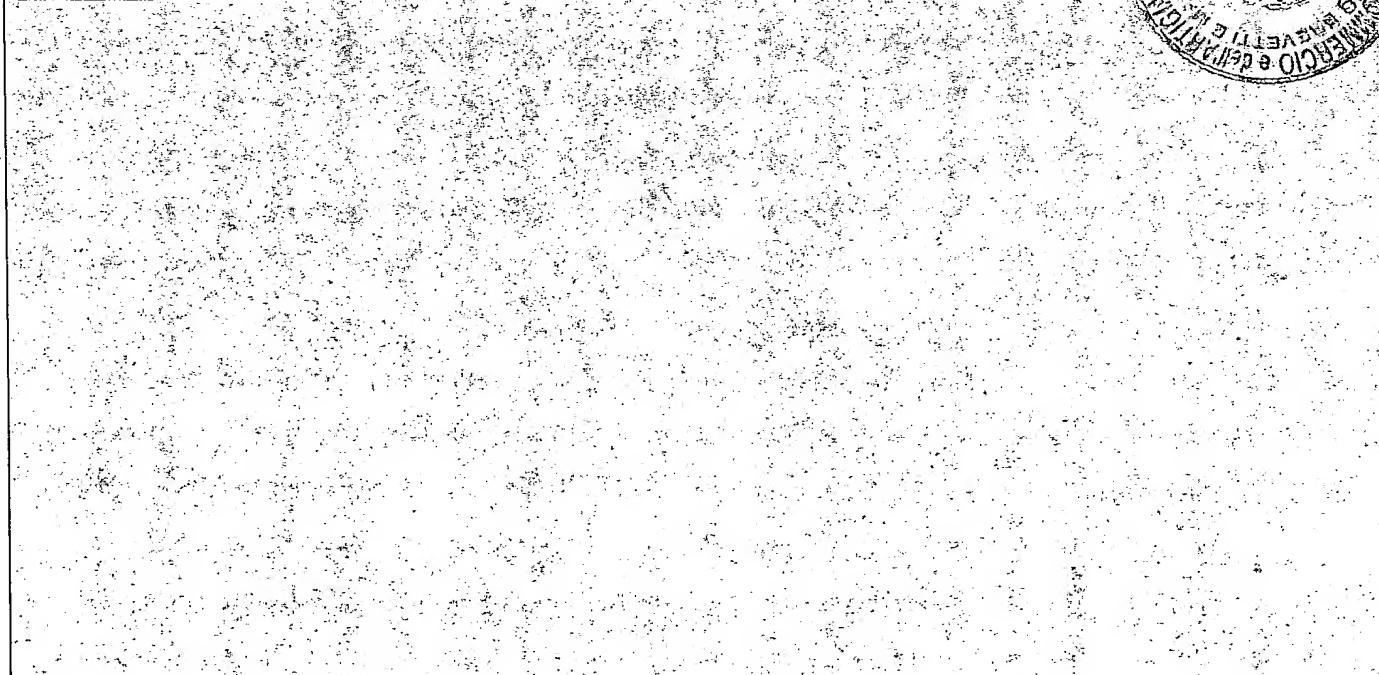
L. RIASSUNTO

Processo per la separazione di 2,6-dimetilnaftalene da miscele che lo contengono comprendente le seguenti operazioni:

- cristallizzazione per aggiunta di un solvente e raffreddamento della miscela sino ad una temperatura superiore a quella di formazione del primo eutettico;
- allontanamento delle acque madri per lavaggi ripetuti;
- dissoluzione del solido ottenuto;
- cristallizzazione per raffreddamento;
- filtrazione.



M. DISEGNO



Titolo: "Processo per la separazione di 2,6-dimetilnaftalene da miscele che lo contengono".

ENI S.p.A. - P.le E. Mattei, 1 - ROMA

MI 2000A001025

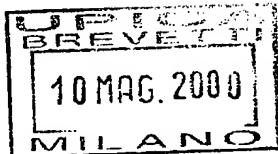
ENICHEM S.p.A. - P.zza Boldrini, 1 - 20097 S. Donato Milanese (MI)

La presente invenzione si riferisce ad un processo che, sulla base di tecniche di cristallizzazione e filtrazione opportunamente realizzate, permette la separazione di 2,6-dimetilnaftalene (nel seguito, anche 2,6 DMN) da miscele nelle quali lo stesso sia presente in concentrazione superiore ai rapporti eutettici con gli altri isomeri.

Il 2,6-dimetilnaftalene è un interessante intermedio per la preparazione dell'acido 2,6-naftalendicarbossilico che, a sua volta, è un monomero assai apprezzato per la preparazione di materiali polimerici ad alte prestazioni.

E' noto che i processi industriali per la produzione di 2,6-dimetilnaftalene si basano sostanzialmente sul recupero di tale composto da frazioni provenienti dal reforming del cherosene o da frazioni di olio di FCC. Nel primo caso i dimetilnaftaleni devono essere separati per distillazione, quindi, mediante assorbimenti selettivi e/o cristallizzazioni, si isola buona parte dell'isomero 2,6. Nel secondo caso vi è un ulteriore problema dovuto alla presenza di azoto e zolfo che avvelenano i catalizzatori usati per le fasi di separazione e/o isomerizzazione.

E' anche noto un processo di sintesi, (US4,990,717; US5,118,892; US5,073,670; US5,030,781; US5,012,024), che, attraverso un iter di alchenilazione, ciclizzazione, deidrogenazione e isomerizzazione, porta alla preparazione selettiva del 2,6-dimetilnaftalene: il primo step prevede di partire da oxilene e 1,3-butadiene. In presenza di un catalizzatore basico avviene



l'alchilazione da parte del butadiene su uno dei gruppi metilici dell' o-xilene, con la formazione di 5-(o-tolil)2-pentene. Quest'ultimo viene separato e, in presenza di un catalizzatore zeolitico (tipo Y) contenente Pt e Cu, sottoposto ad una reazione di ciclizzazione interna. Si ottiene così la 1,5-dimetiltetralina che viene successivamente deidrogenata con l'aiuto di un catalizzatore Pt/Re supportato su allumina. Segue quindi una fase di separazione per isolare l'1,5-dimetinaftalene, che viene poi isomerizzato a 2,6 con un altro catalizzatore zeolitico.

Come si vede, in questa via di sintesi sono previsti parecchi passaggi. Cio' rappresenta un onere dal punto di vista economico. Inoltre ad ogni passaggio (reazione chimica) corrispondono delle reazioni secondarie e quindi delle separazioni per garantire la purezza degli intermedi o del prodotto finale. L'utilizzo nel processo in questione di un catalizzatore basico contenente Na e K, tal quale o supportato, crea problemi di manipolazione e sicurezza.

Altre metodologie per la sintesi di 2,6-dimetilnaftalene sono parimenti note, a partire da diverse materie prime naftaleniche (ad esempio, secondo il brevetto statunitense n. 5.043.501, ovvero le domande di brevetto europeo n. 950.650 o la copendente domanda di brevetto italiano n. 99/A 001533 a nome anche della stessa Richiedente), e basate fondamentalmente su reazioni di alchilazione e/o isomerizzazione, che, tuttavia, determinano la formazione, anche dopo le normali operazioni di separazione, di miscele nelle quali il 2,6-dimetilnaftalene è almeno presente con altri isomeri dimetilnaftalenici anche se, con riferimento ai catalizzatori impiegati, ovvero alle materie prime utilizzate, tale co-presenza può anche essere contenuta entro limiti accettabili.

La Richiedente ha ora trovato, ciò che costituisce l'oggetto della presente invenzione, un processo che, mediante un'opportuna combinazione di tecniche di cristallizzazione e filtrazione, permette di conseguire l'obiettivo di ottenere 2,6-dimetilnaftalene ad alta purezza, per separazione dalle miscele che lo contengono, qualunque sia il procedimento di preparazione impiegato e quando il 2,6-dimetilnaftalene sia presente nella miscela di interesse in concentrazione superiore ai rapporti eutettici con gli altri isomeri

E' normalmente noto che raffreddando una miscela avente la suddetta composizione, il primo prodotto che inizia a cristallizzare è l'isomero 2,6-dimetilnaftalene e che, per evitare l'inizio della cristallizzazione di altri prodotti, è opportuno non abbassare la temperatura al di sotto di quella a cui, con le composizioni della miscela, inizia la cristallizzazione di un eutettico costituito da diversi dimetilnaftaleni.

Due fenomeni rendono problematica la separazione di 2,6 DMN ad elevato grado di purezza:

- Il cristallo che si ottiene per cristallizzazione da fuso ha una morfologia tale che, dopo la separazione delle madri per filtrazione, la bagnatura residua del solido è elevata e pertanto il titolo del 2,6 DMN nel solido è basso.
- Nella cristallizzazione di 2,6 DMN da miscele isomeriche si è in presenza del fenomeno della cocristallizzazione: pertanto, anche operando al di sopra della temperatura di formazione di eutettici si ha nel solido la presenza di altri composti, che impediscono di separare 2,6 DMN puro anche dopo il completo allontanamento del liquido di bagnatura. In particolare il 2,7 DMN cocristallizza ($2,7/2,6$ nel solido = ca. $10\% * 2,7/2,6$ nelle madri).

Secondo lo stato dell'arte, sembra possibile eliminare la bagnatura del solido tramite lavaggio; l'impiego però di un solvente rischierebbe di portare ad elevate perdite di solido per solubilizzazione.

L'aspetto più delicato e difficile da risolvere è la cocristallizzazione: s'instaura, infatti, un equilibrio tra solido e liquido madre per cui una parte del composto è adsorbito nel solido, cocristallizza e quindi riduce la purezza del solido cristallino.

Tale tipo d'impurezza non è ovviamente riducibile tramite lavaggi, che si limitano a migliorare la separazione tra il solido e le sue madri.

Esiste una diversificata letteratura, anche brevettuale, relativa a metodi per la cristallizzazione del 2,6 DMN utilizzando svariate tecniche: le principali sono la complessazione del 2,6 DMN prima di cristallizzarlo o la sua cristallizzazione ad alta pressione.

Si tratta per lo più di soluzioni che, teoricamente interessanti, non sono facilmente realizzabili almeno secondo i punti di vista della pratica industriale. Inoltre permettono di ottenere o elevate purezze o elevate rese di recupero: per esempio, in US 6.018.086 è descritto un procedimento di purificazione nel quale si raggiunge una purezza del 2,6 DMN pari all'87% con un recupero di 2,6 DMN del 68%; diversamente in US 6.018.087 è descritto un procedimento di purificazione, nel quale si raggiunge una purezza del 2,6 DMN > 99% con un recupero di 2,6 DMN del 14,5%.

Il processo secondo la presente invenzione, sorprendentemente semplice ed efficace, può invece essere agevolmente trasferito su scale più impegnative di quella meramente sperimentale e permette di ottenere 2,6-dimetilnaftalene ad un grado di purezza molto elevato, con contemporanei



recuperi vicini al teorico, senza nessuno dei limiti e dei problemi che connotano svantaggiosamente gli insegnamenti deducibili dai metodi descritti nello stato dell'arte.

Il processo secondo la presente invenzione comprende fondamentalmente le seguenti operazioni:

- Cristallizzazione del 2,6-dimetilnaftalene per addizione alla miscela contenente lo stesso di un solvente e raffreddamento della miscela così ottenuta, sino ad una temperatura superiore a quella della formazione del primo eutettico;
- Lavaggi ripetuti con un solvente per allontanare le acque madri di bagnatura;
- Dissoluzione del solido ottenuto nella precedente fase di cristallizzazione;
- Ricristallizzazione del 2,6-dimetilnaftalene per raffreddamento;
- Filtrazione del solido ottenuto.

Il solvente, quando impiegato secondo le necessità delle summenzionate operazioni, può essere sempre lo stesso, ovvero possono essere impiegati solventi diversi, questi essendo comunque scelti fra gli alcooli e/o i glicoli alifatici a basso peso molecolare: è naturalmente vantaggioso e preferito l'impiego dello stesso solvente per tutta la durata del procedimento e, fra tutti gli alcooli possibili, è preferibilmente consigliato l'uso del metanolo.

Senza avere la pretesa di entrare nel significato e nei meccanismi di interazione delle diverse operazioni, queste possono essere meglio illustrate nel seguente modo:

- Nella prima fase l'utilizzo di un solvente in cristallizzazione permette di migliorare la morfologia del cristallo e quindi di facilitarne la separazione delle acque madri; inoltre, sorprendentemente l'utilizzo come solvente di un alcool alifatico permette di ridurre l'entità della cocristallizzazione e quindi degli isomeri presenti come solido nel cristallo di 2,6 DMN (2,7/2,6 nel solido = ca. 2%*2,7/2,6 nelle madri).
- In una seconda fase è opportuno allontanare la bagnatura del cristallo con operazioni di lavaggio con un solvente. Si è verificato che alcoli alifatici a basso peso molecolare hanno le caratteristiche appropriate per essere impiegati a tale scopo.

Tali sostanze, infatti, pur miscelandosi con i DMN fusi, hanno uno scarso potere solvente nei confronti degli stessi solidi (in particolare rispetto al 2,6 DMN).

- In una terza e conclusiva fase il solido lavato può essere ulteriormente purificato per dissoluzione e ricristallizzazione da solvente. In tal caso l'utilizzo di un alcool alifatico permette di controllare completamente il fenomeno della cocristallizzazione e tale fatto insieme alla morfologia del cristallo, che ne consente un'agevole separazione dalle madri per filtrazione, permette di ottenere la migliore purezza di 2,6 DMN.
- Complessivamente, operare come descritto permette di ottenere la massima purezza, anche in presenza di isomeri che presentino il fenomeno della cocristallizzazione, ed elevate rese di recupero, sfruttando la bassa solubilità del 2,6DMN nel solvente prescelto.

- Il "solvente" residuo presente nel solido come bagnatura può essere allontanato per evaporazione riscaldandolo ad una temperatura superiore a quella di ebollizione del "solvente".

Rispetto alle procedure note per la separazione del 2,6-dimetilnaftalene da miscelle che lo contengono, il processo secondo la presente invenzione presenta i seguenti indubbi vantaggi:

- Elevato titolo del 2,6 DMN separato anche in presenza di concentrazioni elevate di isomeri che producono fenomeni di cocristallizzazione.
- Elevato recupero, praticamente uguale al teorico rispetto ai limiti dovuti alla formazione di eutettici.
- Semplicità del metodo, sequenza di tre operazioni semplici che operano con escursioni termiche limitate e vicine a quelle ambiente e pressione uguale o vicina a quella atmosferica.
- L'utilizzo di un unico "solvente" nelle tre diverse fasi permette di riutilizzare (in parte o completamente) il liquido di lavaggio nella cristallizzazione iniziale, e riciclare (in parte o completamente) il liquido madre recuperato dalla ricristallizzazione per i lavaggi.
- Nel caso di utilizzo come solvente del metanolo un ulteriore vantaggio consiste nel poter riciclare il liquido madre della prima cristallizzazione nella sezione a monte di alchilazione che produce la miscela di isomeri DMN (ad esempio, secondo la procedura descritta nella domanda di brevetto italiano n. MI98A 00809 del 17.04.1998 a nome della stessa richiedente)
- L'aggiunta del solvente alla miscela d'isomeri in cristallizzazione modifica gli equilibri di cocristallizzazione, riducendo significativamente il fenome-

no stesso ed in particolare la cocristallizzazione del 2,7 DMN che scende dal 10% a ca. 2%.

- L'altro importante vantaggio dell'utilizzo del solvente come solvente di ricristallizzazione è, che riduce ulteriormente la cocristallizzazione permettendo una separazione del 2,6 DMN ad alta purezza.
- Un ulteriore vantaggio consiste nella bassa solubilità del 2,6 DMN nel solvente che riduce al minimo le perdite di prodotto dell'intero ciclo e permette d'operare nelle due cristallizzazioni a temperature di poco inferiori a quelle senza l'utilizzo del solvente.



ESEMPIO

CRISTALLIZZAZIONE E FILTRAZIONE

In un reattore da 5 litri agitato e completo di camicia sono caricati 3 Kg di miscela di DMN (27,6% 2,6 DMN; 15,9% 2,7 DMN; 27,4% 1,6 DMN; 29,1% ALTRI) e 0,75 Kg di metanolo.

La miscela dopo essere stata fusa a 55 °C è raffreddata a 41°C per permettere l'innesco della cristallizzazione del 2,6 DMN e riportata a 46 °C per iniziare la cristallizzazione, in presenza di pochi cristalli di 2,6 DMN, impostando una rampa programmata in discesa fino a 25 °C in un tempo di ca. 6 ore.

La temperatura di 25 °C è stata scelta per evitare l'inizio della cristallizzazione di altri isomeri, in particolare del 2,7 DMN.

Il reattore è svuotato filtrando la sospensione in un filtro poroso G2, separando il liquido madre (2,79 Kg) dal pannello di solido (0,96 Kg) contenente una bagnatura avente la stessa composizione del liquido madre.

Potendo distinguere quantitativamente il solido dal liquido di bagnatura si evidenzia:

- nel solido la presenza di ca. 98,8% di 2,6 DMN e di ca. 1,2% di 2,7 DMN
- un rapporto di 1 a 1,14 tra il solido ed il liquido di bagnatura

La composizione del pannello, riferita ai soli DMN, risulta essere di: 59,5% 2,6 DMN; 9,31% 2,7 DMN; 15,1% 1,6 DMN; 16% ALTRI.

La composizione del liquido madre, riferita ai soli DMN, è di: 15% 2,6 DMN; 18,5% 2,7 DMN; 32,2% 1,6 DMN; 34,2% ALTRI.

1° LAVAGGIO

Il pannello della fase precedente (0,96 Kg) è stato lavato con ca. 1,6 Kg di metanolo alla temperatura di ca. 20 °C, separando il liquido di lavaggio (1,680 Kg) dal pannello solido (0,880 Kg).

Potendo distinguere quantitativamente il solido dal liquido di bagnatura si evidenzia:

- nel solido la presenza di ca. 98,8% di 2,6 DMN e di ca. 1,2% di 2,7 DMN
- un rapporto di 1 a 0,96 tra il solido ed il liquido di bagnatura.

La composizione del pannello, riferita ai soli DMN, risulta essere di: 86,0% 2,6 DMN; 3,86% 2,7 DMN; 4,93% 1,6 DMN; 5,24% ALTRI.

La composizione del liquido di lavaggio, riferita ai soli DMN, è di: 15,2% 2,6 DMN; 18,5% 2,7 DMN; 32,2% 1,6 DMN; 34,2% ALTRI.

[Handwritten signature]

2° LAVAGGIO

Il pannello della fase precedente (0,880 Kg) è stato lavato con ca. 1,4 Kg di metanolo, alla temperatura di 20 °C, separando il liquido di lavaggio (1,547 Kg) dal pannello solido (0,733 Kg).

Potendo distinguere quantitativamente il solido dal liquido di bagnatura si evidenzia:

- nel solido la presenza di ca. 98,8% di 2,6 DMN e di ca. 1,2% di 2,7 DMN.
- un rapporto di 1 a 0,69 tra il solido ed il liquido di bagnatura.

La composizione del pannello, riferita ai soli DMN, risulta essere di 96,3% 2,6 DMN; 1,7% 2,7 DMN; 0,94% 1,6 DMN; 1,0% ALTRI.

La composizione del liquido di lavaggio, riferita ai soli DMN, è di: 27,1% 2,6 DMN; 16,0% 2,7 DMN; 27,6% 1,6 DMN; 29,3% ALTRI.

RICRISTALLIZZAZIONE

Il pannello pari a (0,733 Kg) è stato sciolto a caldo con ca. 4,9 Kg di metanolo alla temperatura di 64 °C sotto agitazione, quindi lasciato raffreddare in condizioni statiche con una rampa di discesa fino a 20 °C in ca. 3 ore.

La sospensione ottenuta è stata filtrata con setto poroso G2, separando il liquido madre (5,230 Kg) dal pannello solido (0,403 Kg) contenente una bagnatura avente la stessa composizione del liquido madre, (quasi tutto metanolo).

La composizione del pannello, riferita ai soli DMN, risulta essere di 99,8% 2,6 DMN; 0,19% 2,7 DMN; 0,005% 1,6 DMN; 0,005% ALTRI.

La composizione del liquido madre, riferita ai soli DMN, è di: 80,6% 2,6 DMN; 8,64% 2,7 DMN; 5,21% 1,6 DMN; 5,54% ALTRI.

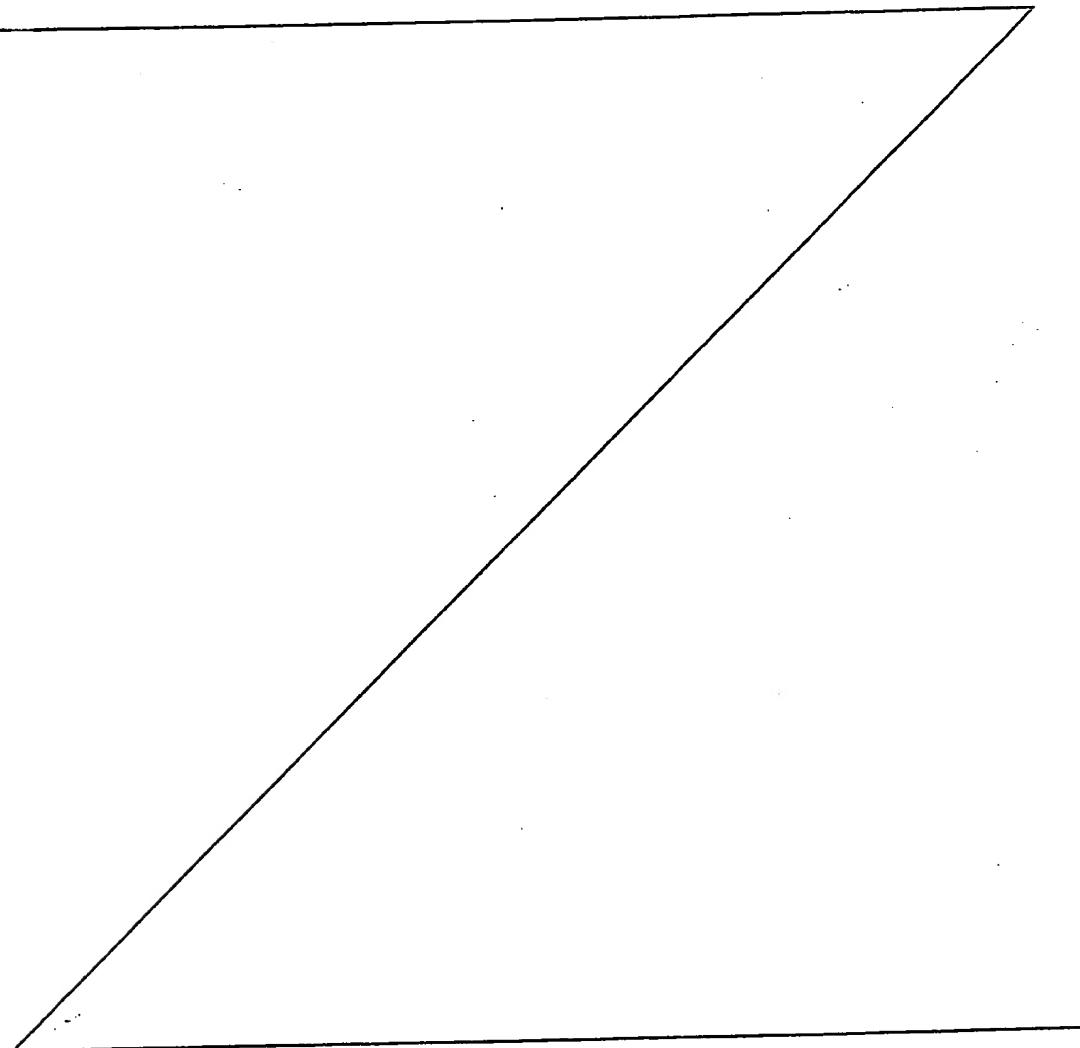
ESSICAMENTO FINALE

Il pannello è stato caricato in un pallone evaporando il metanolo residuo alla temperatura di ca. 90 °C.

La composizione finale del solido è di 99,8% 2,6 DMN; 0,19% 2,7 DMN; 0,005 1,6 DMN; 0,005 ALTRI.

La quantità finale del cristallo 2,6 DMN è di 0,369 Kg con un recupero del 44,5%.

La quantità di metanolo distillato è di 0,0336 Kg.

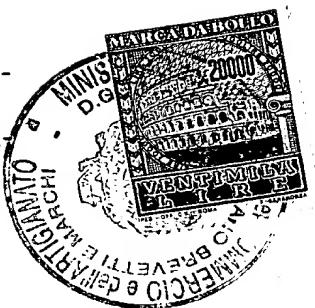
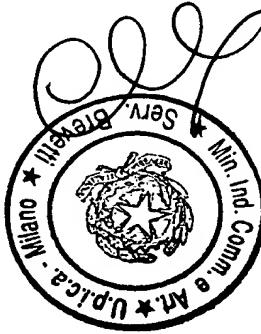


RIVENDICAZIONI

- 1) Processo per la separazione di 2,6-dimetilnaftalene da miscele che lo contengono comprendente le seguenti operazioni:
 - cristallizzazione per aggiunta di un solvente e raffreddamento della miscela sino ad una temperatura superiore a quella di formazione del primo eutettico;
 - allontanamento delle acque madri per lavaggi ripetuti;
 - dissoluzione del solido ottenuto;
 - cristallizzazione per raffreddamento;
 - filtrazione.
- 2) Processo per la separazione di 2,6-dimetilnaftalene secondo la precedente rivendicazione nel quale la miscela di partenza contiene lo stesso in concentrazione superiore ai rapporti eutettici con gli altri isomeri.
- 3) Processo per la separazione di 2,6-dimetilnaftalene secondo le precedenti rivendicazioni nel quale il sovente, impiegato per la realizzazione di una o più delle operazioni elencate, è scelto fra gli alcoli e i glicoli alifatici a basso peso molecolare, ovvero fra miscele degli stessi.
- 4) Processo per la separazione di 2,6-dimetilnaftalene secondo la precedente rivendicazione nel quale viene impiegato lo stesso solvente per la realizzazione delle diverse operazioni.
- 5) Processo per la separazione di 2,6-dimetilnaftalene secondo la precedente rivendicazione nel quale il solvente impiegato è preferibilmente metanolo.

Il Mandatario Dr. *Marco GENNARI*

10 MAG. 2000





22850

SERIAL NO: 09/851,131

FILING DATE: May 9, 2001